

公開実用平成 2—143945

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 実用新案出願公開

⑫ 公開実用新案公報(U) 平2—143945

⑤ Int. Cl.⁵

A 61 L 25/00
27/00

識別記号

Z 6971—4C
F 6971—4C
J 6971—4C

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月6日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 頁)

⑭ 考案の名称 リン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材

⑮ 実 願 平1—53762

⑯ 出 願 平1(1989)5月10日

⑰ 考 案 者 小 松 貞 男 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

⑰ 考 案 者 石 綱 正 夫 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

⑰ 考 案 者 澄 田 政 哉 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

⑰ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

⑰ 代 理 人 弁理士 三 浦 邦 夫



明 細 書

1. 考案の名称

リン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材

2. 実用新案登録請求の範囲

1. リン酸カルシウム系硬化体とメッシュ材から成ることを特徴とするリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材。

2. リン酸カルシウム系硬化体の中にメッシュ材が埋め込まれている請求項1記載のリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材。

3. メッシュ材を構成する線材又は繊維がリン酸カルシウム系硬化体で包囲されている請求項1記載のリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材。

4. メッシュ材が金属製、セラミックスファイバー製又は天然若しくは合成繊維製のものである請求項1、2又は3記載のリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材。

3. 考案の詳細な説明

「利用分野」

本考案は、リン酸カルシウムの複合骨補填材に



関する。

「従来技術及びその問題点」

近年、種々のリン酸カルシウム系セラミックスが生体適合性に優れた材料として注目されており、既に数社が製品化に成功し、盛んに臨床応用が行われている。これらのリン酸カルシウム系セラミックスの製造方法としては、原料粉末を乾式成形した後、焼結させ、機械加工する方法、乾式成形した後、機械加工し、焼結する方法、あるいは原料粉末をスラリー化して湿式成形（鋳込成形、押出成形、射出成形など）し、焼結する方法がとられている。これらの方法は、構造材料セラミックスのように一定形状のものを大量に生産する場合には、優れているが、生体材料、特に骨の欠損部への補填を目的とした不定形状のものには適していない。

ところで、ハイドロキシアパタイト以外のリン酸カルシウムは、加水分解によりハイドロキシアパタイトに転化すると言われているが、ある特定条件下においては、生成したハイドロキシアパタ

イトを硬化させうることが判明してから、この性質を利用して歯科用あるいは医科用セメントとしてリン酸カルシウム粉末を用いることが盛んに研究されている（例えば、特開昭62-12705号、特開昭61-161206号、特開昭59-182263号、特開昭59-88351号公報等）。

本考案者らは、特願昭63-332090号明細書において、リン酸カルシウム系硬化体を多糖類と複合化することによって成形性に優れ、高強度のリン酸カルシウム系硬化体を製造できることを明らかにした。この硬化体の圧縮強度は約50 MPa であり、従来市販されている骨補填材のそれを上回るものであるが、それでも万一過負荷がかかり、破壊した場合、ばらばらになってしまう。また、この硬化体には、数10 μ mの気孔が多数存在しているが、骨組織の侵入によるアンカリングに有効であるとされている数mmの気孔は存在していない。

「考案の目的」



本考案の目的は、高強度化を実現し、仮に破壊したとしてもばらばらにならず、また、骨組織の侵入によるアンカリングに有効な気孔を持つリン酸カルシウム系硬化体複合材料から成る骨補填材を提供することにある。

「考案の構成」

本考案によるリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材は、リン酸カルシウム系硬化体とメッシュ材から成ることを特徴とする。

すなわち、本考案による骨補填材は、リン酸カルシウム系硬化体とメッシュ材を組み合わせることで複合体とすることによって高強度化（破壊時の飛散防止）と多孔質化を図ったものである。

この複合骨補填材は、リン酸カルシウム系硬化体の中にメッシュ材が埋め込まれている形態又はメッシュ材を構成する線材又は繊維がリン酸カルシウム系硬化体で包囲されている形態であってよい。後者の形態の場合、複合骨補填材は多孔質の状態となる。

本考案に使用するメッシュ材としては、金属製、

セラミックスファイバー製又は天然若しくは合成繊維製メッシュ材がある。金属製メッシュ材としては、生体適合性の金属、例えばステンレス鋼、チタン、チタン合金、タンタルなどから成るメッシュ材を使用することができる。セラミックスファイバーとしては、アルミナ繊維、炭素繊維などがある。また、天然又は合成繊維製メッシュ材としては、絹、キチン、ポリ乳酸、ポリエステルなどから成る生体適合性メッシュ材を使用することができる。メッシュ材の目の開きは、目的に応じて適宜選択することができる。

また、リン酸カルシウム系硬化体は、 α -リン酸三カルシウム及び／又はリン酸四カルシウムを含む粉剤と酸水溶液とを練和することによって得られるものであり、この練和物が硬化する前に練和物中にメッシュ材を埋め込むか又はメッシュ材を練和物でくるむことによって本考案の複合骨補填材を製造することができる。

粉剤は、 α -リン酸三カルシウム若しくはリン酸四カルシウム又はこれらの混合物を必須成分と



して含むものであり、場合によりさらにハイドロキシアパタイトあるいは β -リン酸三カルシウムを含んでいてもよいが、 α -リン酸三カルシウム及び／又はリン酸四カルシウムを全体の $1/3$ 以上含むことを必要とする。これらの成分が $1/3$ 未満であると、組成物が十分に硬化しない。ハイドロキシアパタイトあるいは β -リン酸三カルシウムを添加すると、硬化体の強度が改善されるため、これらを含む粉剤を用いるのが好ましい。また、これらの粉剤成分は、完全には純粋でなくてもよく、合成中に生じた少量の不純物を含んでいてもよい。

一方、硬化液として使用する酸水溶液は、無機及び有機の各種の酸を溶解して含むものであってよい。酸としては、例えばリン酸などの無機酸、又は酢酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、ポリアクリル酸などの有機酸が挙げられる。これらの酸を好ましくは 25 重量%以上、より好ましくは $25 \sim 55$ 重量%の酸濃度の水溶液として用いる。酸性水溶



液の酸濃度が25重量%未満であると、粉剤と混合することによって得られる硬化体が所望の強度を示さない。

メッシュ材を構成する線材又は繊維がリン酸カルシウム系硬化体で包囲されている形態の複合骨補填材を製造する場合には、メッシュ材の目が荒いものを用いるので、粘度の低い練和物では流れ落ちてしまう。これを防止するには、液剤に増粘剤を添加するか、粉剤／液剤比を上げるか、あるいは特願昭63-332090号明細書に記載した練和物を用いる。特に、上記明細書に記載した練和物を用いるのが好ましい。この練和物は、前記のような酸水溶液中に多糖類を添加・溶解させた硬化液を粉剤と混練することによって得られる。使用しうる多糖類としては、カルボキシメチルキチン、グリコールキチン、ブルラン、ペクチン、高メトキシ化ペクチン、ヒアルロン酸及びキトサンが挙げられ、特にキトサンが好ましい。本明細書において、「キトサン」とは、部分的又は完全に脱アセチル化されたキチンを意味するものとす

る。キトサンの脱アセチル化度及びカルボキシメチルキチン及びグリコールキチンの置換度は、特に制限されない。

多糖類は、生じる硬化液が室温で 15 cp 以上、好ましくは 100 cp ~ 20000 cp、さらに好ましくは 500 cp ~ 10000 cp の粘度を有するような量で酸水溶液に溶解する。硬化液の粘度が 15 cp より低いと、展延性を有するガム状練和物が得られない。

多糖類を含有する酸水溶液を硬化液として用いることにより、粉剤は中性領域で穏和に硬化することができ、練和物は、ガム状となり、十分な展延性を有し、メッシュ材の線材又は繊維を容易に包囲することができる。

多糖類含有硬化液中にさらに単糖類、少糖類、糖アルコール及び多価アルコールのうちの 1 種以上を添加・溶解することによって、硬化反応をなお一層穏和に進行させることもできる。

単糖類としては、例えばグルコース、フルクトース等が挙げられ、これらを単独で又は混合して

使用することができる。少糖類としては、例えばサッカロース、マルトース、ラクトース、ラフィノース等が挙げられ、これらを単独で又は混合して用いることができる。また、糖アルコールとしては、例えばソルビット、マンニット、キシリット等が挙げられ、これらを単独で又は混合して用いることができる。また、多価アルコールとしては、例えばグリコール（例えばエチレングリコール）、グリセリン等が挙げられ、これらを単独で又は混合して用いることができる。単糖類、少糖類、糖アルコール及び多価アルコールを単独で又は複数種を組み合わせて用いてもよい。

単糖類、少糖類、糖アルコール及び多価アルコールのうちの少なくとも1種を使用すると、高い活性を有する粉剤、例えば α -リン酸三カルシウムとリン酸四カルシウムとの混合物及び α -リン酸三カルシウムとハイドロキシアパタイトとの混合物（熱分解により製造される）を使用した場合にも、硬化反応は、穏和に充分に進行することができる。

硬化液中の単糖類、少糖類、糖アルコール及び多価アルコールの総濃度は、好ましくは約 5 ～ 40 重量%、より好ましくは約 10 ～ 30 重量%である。これらの添加物の濃度が約 40 重量%を超えると、これらの添加物が酸水溶液に溶解しにくくなる。

上記のようにして調製された粉剤と硬化液とを、硬化液に対する粉剤の比が重量比で約 0.4 ～ 2.7、より好ましくは約 0.4 ～ 2.0 となるように混練することが好ましい。硬化液に対する粉剤の比が約 0.4 未満であると、固形分が少ないため、得られる硬化体の強度が弱くなり、一方、約 2.7 を超えると、粉剤と硬化液の均一な練和が困難となるためである。

セラミックスファイバーやタントル等、焼成温度に耐える材料から成るメッシュを用いた場合には、硬化体と複合化した後にさらに焼成して機械的強度を改良することもできる。この場合には、発泡剤、例えば過酸化水素を添加した練和物を用い、その複合体を焼成するか又はポリスチレンビ



ーズなど、加熱により分解除去される粒子を混合しておき、これを熱分解除去することによって、最終的に得られる硬化体を多孔性とすることもできる。

「考案の実施例」

次に、図面に示した実施態様について本考案をさらに説明する。

第1図は本考案の一実施態様を示すリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材の平面図、第2図は第1図に示した複合骨補填材の断面図である。この実施態様においては、リン酸カルシウム系硬化体1の中にメッシュ材2が埋め込まれている。この複合骨補填材では、リン酸カルシウム系硬化体1が多孔質であっても、その気孔径は通常2～2000 μ mであり、骨組織が侵入して有効なアンカリングを生じるのに十分な大きさではない。

そこで、第3図に示したように、目の荒いメッシュ材4を用い、そのメッシュ材4を構成する線材又は繊維がリン酸カルシウム系硬化体3で包囲されている形態とすることにより、適切な大きさ



の孔 5 を形成すれば、骨組織の侵入によるアンカリングに有効な気孔径の孔 5 を多数存在させることができ、多孔質複合骨補填材を得ることができる。

実施例 1

リン酸水溶液と水酸化カルシウム懸濁液を公知の方法で反応させ、乾燥させてハイドロキシアパタイト粉末を得た。このハイドロキシアパタイト粉末を温度 1200°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で 1 時間焼成し、 α -リン酸三カルシウムとリン酸四カルシウムの混合物を得た。この α -リン酸三カルシウムとリン酸四カルシウムの混合物を粉剤とし、この粉剤 2 g と 40% クエン酸水溶液 10 g にキトサン（商品名フローナック N、共和油脂工業製）0.1 g とサッカロース 3 g を溶解した液剤 1 g を練和したところ、展延性のあるチューイングガム状練和物となった。これを二分割してステンレス鋼製メッシュ（開口部約 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ）を上下から挟み込み硬化させてリン酸カルシウム系硬化体—金属複合骨補填材を得た。



実施例 2

実施例 1 と同様な方法で練和物を作成した。これを多数に分割し、ステンレス鋼製メッシュ（開口部約 7 mm × 7 mm）を構成する金属線をくるみ、硬化させてリン酸カルシウム系硬化体－金属の多孔性複合骨補填材を得た。

「考案の効果」

本考案によるリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材は、高い強度を有し、万一、硬化体が破壊してもばらばらにならない。また、メッシュ材の線材又は繊維を硬化体で包囲した形態とすることにより、骨組織の侵入によるアンカリングに有効な孔径を有する孔を多数有する多孔性複合骨補填材とすることができる。

さらに、メッシュ材料として、天然又は合成繊維を用いたものは、CT撮影の際にハレーションを起こさず、正確な診断を可能とする。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本考案の一実施態様を示すリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材の平面図、第 2 図



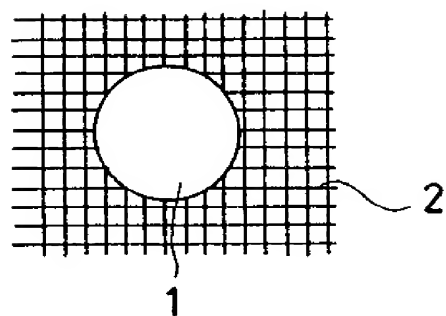
は第1図の複合骨補填材の断面図、第3図は本考案の別の実施態様を示すリン酸カルシウム系硬化体の複合骨補填材の平面図である。

符号の説明

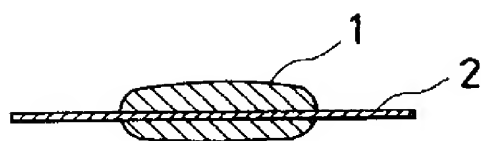
1, 3 . . . リン酸カルシウム系硬化体、2,
4 . . . メッシュ材、5 . . . 孔

特許出願人 旭光学工業株式会社

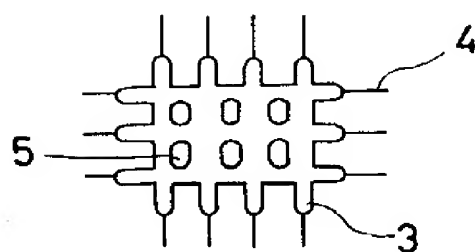
代理人 弁理士 三浦邦夫



第 1 図



第 2 図



第 3 図

573

実開2-143945

実用新案登録出願人
同代理人

旭光学工業株式会社
三 浦 邦 夫